

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/48

[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/04 H01M 6/14

H01M 10/40

[21] 申请号 99126373.1

[43]公开日 2000年8月9日

[11]公开号 CN 1262532A

[22]申请日 1999.12.17 [21]申请号 99126373.1

[30]优先权

[32]1999.1.25 [33]JP[31]16141/1999

[71]申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 生川训 井町直希 中沟紫织

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

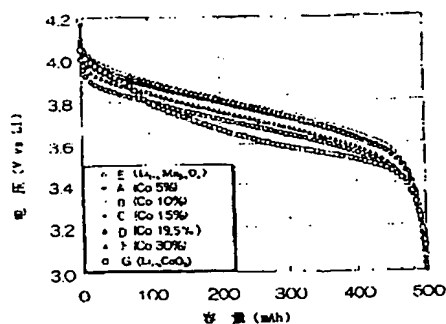
代理人 汪惠民

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 11 页

[54]发明名称 非水电解质用正极及其制法、以及用该正极的电池及其制法

[57]摘要

一种非水电解质电池用正极是将以通式 $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ (锂和锰的原子比为 $0.56 \leq \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$, 并且 $-0.2 \leq X \leq 0.2$, $Y \leq 1.0$) 所表示的尖晶石型锰酸锂, 与从以一般表达式 $\text{Li}_{1+Z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 \leq Z \leq 0.5$) 表示的钴酸锂和以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{NiO}_2$ ($-0.5 \leq Z \leq 0.5$) 所表示的镍酸锂中选出的至少 1 种进行混合后制成。该正极即使采用锰酸锂作为正极活性物质, 也可以得到抑制自己放电、放电保存特性和高温保存特性优异、放电动作电压高并且能量密度高。



ISSN 1008-4274

BEST AVAILABLE COPY

权利要求书

5 1. 一种非水电解质电池用正极, 是以尖晶石型锰酸锂为主正极活性物质, 其特征是将以通式 $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ (式中, 锂和锰的原子比为 $0.56 < \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) < 0.62$, 并且 $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$) 所表示的尖晶石型锰酸锂、与从以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的钴酸锂和以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{NiO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的镍酸锂中选出的至少 1 种、并以所述尖晶石型锰酸锂的重量为 A、而从所述钴酸锂和所述镍酸锂中选择的至少 1 种的重量为 B 时按 $0.05 < B/(A+B) < 0.2$ 范围的比例进行混合。

15 2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质电池用正极, 其特征是所述尖晶石型锰酸锂、所述钴酸锂及所述镍酸锂的一部分用从镁、铝、钙、钒、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锶、锆、铌、钼和锡中选择任意的其他金属所置换。

3. 根据权利要求 2 所述的非水电解质电池用正极, 其特征是当所述尖晶石型锰酸锂 ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$) 的一部分用所述其他金属置换时, 锂、和锰与其他金属之和的原子比 C 具有 $0.56 < C < 0.62$ (式中, $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$) 的关系。

20 4. 一种非水电解质电池用正极的制造方法, 是以尖晶石型锰酸锂为主正极活性物质的非水电解质电池用正极的制造方法, 其特征是包含将以通式 $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ (式中, 锂和锰的原子比为 $0.56 < \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) < 0.62$, 并且 $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$) 所表示的尖晶石型锰酸锂的粉末、与从以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的钴酸锂和以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{NiO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的镍酸锂中选出的至少 1 种的粉末、并以所述尖晶石型锰酸锂粉末的重量为 A、而从所述钴酸锂和所述镍酸锂中选择的至少 1 种粉末的重量为 B 时按 $0.05 < B/(A+B) < 0.2$ 范围的比例填充到混合机中的填充工序和将填充到所述混合机内的复合粉末进行产生压缩、冲击、剪断作用的混合、或者粉碎混合的混合工序。

5. 根据权利要求4所述的非水电解质电池用正极的制造方法,其特征是包括将所述尖晶石型锰酸锂、所述钴酸锂以及所述镍酸锂的一部分用从镁、铝、钙、钒、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铈、锆、铌、钼和锡中选择任意的其他金属进行置换的工序。

6. 根据权利要求5所述的非水电解质电池用正极的制造方法,其特征是当所述尖晶石型锰酸锂($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$)的一部分用所述其他金属置换时,按照锂、和锰与其他金属之和的原子比C具有 $0.56 < C < 0.62$ (式中, $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$)的关系进行置换。

7. 一种非水电解质电池,是由可插入·脱离锂离子的负极活性物质构成负极、以尖晶石型锰酸锂为主正极活性物质的正极和非水电解质所构成的,其特征是包括将以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (式中,锂和锰的原子比为 $0.56 < \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) < 0.62$,并且 $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$)所表示的尖晶石型锰酸锂、与从以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$)所表示的钴酸锂和以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{NiO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$)所表示的镍酸锂中选出的至少1种、并以所述尖晶石型锰酸锂的重量为A、而从所述钴酸锂和所述镍酸锂中选择的至少1种的重量为B时按 $0.05 < B/(A+B) < 0.2$ 范围的比例进行混合的正极活性物质所构成的正极。

8. 根据权利要求7所述的非水电解质电池,其特征是所述尖晶石型锰酸锂、所述钴酸锂以及所述镍酸锂的一部分用从镁、铝、钙、钒、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铈、锆、铌、钼和锡中选择任意的其他金属所置换。

9. 根据权利要求8所述的非水电解质电池,其特征是当所述尖晶石型锰酸锂($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$)的一部分用所述其他金属置换时,锂、和锰与其他金属之和的原子比C具有 $0.56 < C < 0.62$ (式中, $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$)的关系。

10. 根据权利要求7~9中任一项所述的非水电解质电池,其特征是所述非水电解质是从有机电解质和高分子固体电解质中所选出的任一个。

11. 根据权利要求10所述的非水电解质电池,其特征是所述高分子固体电解质是指从聚碳酸酯系固体高分子、聚丙烯腈系固体高分子、

以及由这两种以上所构成的共聚物或者交联高分子、象聚偏氟乙烯(PVDF)那样的氟系固体高分子中选出的高分子、锂盐和电解液组合成凝胶状的固体电解质。

5 12. 一种非水电解质电池的制造方法，是由可插入·脱离锂离子的
负极活性物质构成负极、以尖晶石型锰酸锂为主正极活性物质的正极和
非水电解质所构成的电池的制造方法，其特征是包括将以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (式中，锂和锰的原子比为 $0.56 < \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) < 0.62$ ，并且 $-0.2 < X < 0.2$ ， $Y < 1.0$) 所表示的尖晶石型锰酸锂的粉末、与从以通式
10 $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$ (式中， $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的钴酸锂和以通式 $\text{Li}_{1+z}\text{NiO}_2$ (式
中， $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的镍酸锂中选出的至少 1 种的粉末、并以所
述尖晶石型锰酸锂粉末的重量为 A、而从所述钴酸锂和所述镍酸锂中选
择的至少 1 种粉末的重量为 B 时按 $0.05 < B/(A+B) < 0.2$ 范围的比例填充
到混合机中的填充工序和将填充到所述混合机内的复合粉末进行产生压
缩、冲击、剪断作用的混合、或者粉碎混合的混合工序。

15 13. 根据权利要求 12 所述的非水电解质电池的制造方法，其特征
是包括将所述尖晶石型锰酸锂、所述钴酸锂以及所述镍酸锂的一部分用
从镁、铝、钙、钒、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铈、锆、铌、
钼和锡中选择任意的其他金属进行置换的工序。

20 14. 根据权利要求 13 所述的非水电解质电池的制造方法，其特征
是当所述尖晶石型锰酸锂 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$) 的一部分用所述其他金属置换
时，锂、和锰与其他金属之和的原子比 C 具有 $0.56 < C < 0.62$ (式中， $-0.2 < X < 0.2$ ， $Y < 1.0$) 的关系。

25 15. 根据权利要求 12~14 中任一项所述的非水电解质电池的制造
方法，其特征是所述非水电解质是从有机电解质和高分子固体电解质中
所选出的任一个。

30 16. 根据权利要求 15 所述的非水电解质电池的制造方法，其特征
是所述高分子固体电解质是指从聚碳酸酯系固体高分子、聚丙烯腈系固
体高分子、以及由这两种以上所构成的共聚物或者交联高分子、象聚偏
氟乙烯(PVDF)那样的氟系固体高分子中选出的高分子、锂盐和电解液组
合成凝胶状的固体电解质。

说明书

5 非水电解质用正极及其制法、以及 用该正极的电池及其制法

本发明涉及一种以尖晶石型锰酸锂为主正极活性物质的非水电解质
10 电池用正极及其制造方法，以及一种由可插入·脱离锂离子的负极活性
物质构成的负极、以尖晶石型锰酸锂为主正极活性物质的正极和非水电
解质所构成的非水电解质电池及其制造方法。

近来，作为小型摄象机、移动电话、笔记本电脑等便携式电子通讯
仪器中所用的电池，代表性的非水电解质电池有以采用可贮留·放出锂
15 离子的合金或者碳素材料等作为负极活性物质，采用钴酸锂(LiCoO_2)、
镍酸锂 (LiNiO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)等含有锂的过渡金属氧化物作为正
极材料的锂离子电池，已经作为小型轻量并且可大容量充放电的电池被
实用化。

可是，在上述非水电解质电池的正极材料的含锂过渡金属氧化物
中，对于镍酸锂 (LiNiO_2)，虽然具有大容量的特点，但存在着在安全性、
20 性能（例如过电压大）上比钴酸锂(LiCoO_2)差的重大问题，对于锰酸锂
(LiMn_2O_4)，虽然具有资源丰富因而低价的特点，但存在着从具有低能量
密度并且在高温下锰本身会溶解的缺点上讲比钴酸锂(LiCoO_2)差的重大
问题。因此，目前作为含锂过渡金属氧化物主流仍是采用钴酸锂
(LiCoO_2)。

25 然而，如果不仅在最近的小型摄象机、移动电话、笔记本电脑等便
携式电子通讯仪器那样的民用小型机器上，而且开始在复合式汽车等大
型机器上采用这种非水电解质电池，作为资源贫乏的钴酸锂(LiCoO_2)的
替代材料，资源丰富而且便宜的锰酸锂 (LiMn_2O_4)就开始引人注目。在
这种背景下，为了解决锰酸锂 (LiMn_2O_4)的低能量密度问题，在日本特
30 开平 9-293538 号公报中，尝试了通过在锰酸锂 (LiMn_2O_4)中添加钴酸锂

(LiCoO_2)或者镍酸锂 (LiNiO_2)的方式进行改善。

但是,在日本特开平 9-293538 号公报中所提出的方法并不充分。
在改善以锰酸锂 (LiMn_2O_4)作为活性物质的正极中,特别重要的是要改善高温周期特性和保存特性。对于高温周期特性而言,虽然有很多研究
5 想通过添加异种元素来使其结晶构造稳定,但成为有效置换元素的铬是有害物质,而且在添加元素的添加量多时会降低能量密度,因而在目前还没有发现实用的改善方法。

又,对于保存特性而言,锰酸锂 (LiMn_2O_4)容易和电解液反应而自己放电,其结果将产生气体,降低电池性能。这种现象特别是在放电状态
10 下保存时更为显著。另外,在高温保存时,锰本身溶解,产生过量的气体,因而也没有发现有效的改善方法。

为此,本发明正是为了解决上述课题,其目的在于即使采用锰酸锂 (LiMn_2O_4)作为正极活性物质,也可以得到抑制自己放电、放电保存特性和高温保存特性优异、放电动作电压高并且能量密度高、提高了安全性的
15 非水电解质电池用的正极,同时采用上述正极得到上述特性优异的非水电解质电池。

为此,本发明的非水电解质电池用正极,是将以通式 $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ (式中,锂和锰的原子比为 $0.56 \leq \text{Li/Mn} = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$, 并且 $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$) 所表示的尖晶石型锰酸锂、与从以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的钴酸锂和以通式 $\text{Li}_{1+Z}\text{NiO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 所表示的镍酸锂中选出的至少 1 种进行混合后构成。
20

由于上述通式表示的锰酸锂作为强氧化剂作用,和电解液或者电解质盐反应产生过量的气体。这样,不仅会降低电池的性能,而且由于内压异常使得电池形状改变,同时发生漏液等现象,结果降低电池的安全性。
25 通过在锰酸锂中添加上述通式表示的钴酸锂或者镍酸锂进行混合后作为正极,或者同时添加两种进行混合后作为正极,通过试验确认可以大幅度降低气体产生量。其原因虽然还不确定,但可以认为这是因为钴酸锂或者镍酸锂,对于锰酸锂的氧化剂作用起缓冲剂作用,减弱其氧化力的缘故。

30 又,锰酸锂正极在放电状态下保存时,将急剧自己放电,伴随电解

液的分解，产生过量的气体。可以认为这是由于放电状态的锰酸锂正极和电解液等的分解反应降低了电池电压，并由此产生负极电位的上升，因而产生过量的电解液的分解气体。通过添加上述通式表示的钴酸锂或者镍酸锂进行混合后作为正极，或者同时添加两种进行混合后作为正极，即使在放电状态下保存，也可以抑制气体的产生。

可以认为这是由于放电末期的锰酸锂随着达到不稳定的低电压，钴酸锂或者镍酸锂起有效作用，从而防止了锰酸锂的直接劣化，提高了保存特性。又，对于气体产生，也会由于作为缓冲剂的钴酸锂或者镍酸锂的作用，抑制了锰的溶解而降低。

另一方面，尖晶石型锰酸锂的锂和锰的原子比和高温充放电周期时的放电容量维持率通过试验求出的结果表明，当锂和锰的原子比在 0.56 以上时可以获得良好的放电容量维持率。又，尖晶石型锰酸锂的锂和锰的原子比和每单位活性物质的容量（比容量）通过试验求出的结果表明，当锂和锰的原子比在 0.62 以下可以获得良好的比容量。由此表明，尖晶石型锰酸锂的锂和锰的原子比 Li/Mn 设定在 $0.56 \leq \text{Li/Mn} < 0.62$ 范围内为好。

由于随着钴酸锂或者镍酸锂的混合量的增加，作为缓冲剂的作用增大，钴酸锂或者镍酸锂的添加量在 5 重量%以上为好。又，虽然按一般讲，由于钴酸锂或者镍酸锂的放电动作电压比锰酸锂低，如果在锰酸锂中添加钴酸锂或者镍酸锂，其放电动作电压应该比单独使用锰酸锂时要低，但由于钴酸锂或者镍酸锂的电子导电性能优异，混合后放电动作电压变高。

但是，如果钴酸锂或者镍酸锂的添加量在 20 重量%以上，由于钴酸锂或者镍酸锂单独的影响增大，因此希望其添加量在 20 重量%以下。结果，假如尖晶石型锰酸锂的重量为 A、而从钴酸锂和所述镍酸锂中选择的至少 1 种的重量为 B、优选按 $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$ 范围的比例进行混合。

又，为了改善锰酸锂、钴酸锂以及镍酸锂的高温充放电周期特性，虽然有添加异种金属来稳定结晶结构的研究，但仍未发现实用的异种金属。在此，通过探讨在锰酸锂中混合钴酸锂或者镍酸锂的正极中添加异

种金属的结果表明,从镁、铝、钙、钒、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、
锌、锑、锆、铌、钼和锡中任意选择即可。

然而,即使在尖晶石型锰酸锂中添加异种金属,锂、和锰与其他金属之和的原子比 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{异种金属})$ 从高温充放电周期时的放电容量维持率以及每单位活性物质的容量(比容量)上看,以设定在 $0.56 < \text{Li}/(\text{Mn}+\text{异种金属}) < 0.62$ 范围内为好。

上述正极通过在锰酸锂中添加混合钴酸锂或者镍酸锂或者这两者来进行制造时,仅仅采用单纯混合时,由于粒子之间直接接触的几率少,添加钴酸锂或者镍酸锂的效果不能充分发挥。但是,通过压缩、粉碎或者压缩、冲击、剪断作用进行混合时,由于粒子之间直接接触的几率大,添加钴酸锂或者镍酸锂的效果就可以充分发挥。

如果对通过压缩、粉碎作用进行混合时与通过压缩、冲击、剪断作用进行混合时的情况进行比较,通过压缩、粉碎作用进行混合时,由于是一边破坏二次粒子一边进行混合,将降低作为正极的性能,而通过压缩、冲击、剪断作用进行混合时,由于可以在维持二次粒子的情况下进行混合,添加钴酸锂或者镍酸锂的效果就可以充分发挥。

本发明的通过在锰酸锂中添加混合钴酸锂或者镍酸锂或者这两者所制造的正极,很大的特点是不仅可以适用于采用有机电解液的非水电解质电池中,而且也可以适用于采用高分子固体电解质的非水电解质电池中。由于高分子固体电解质与电解液相比较其粘度大,单独采用锰酸锂的正极存在着含液性的问题。但是,对于在锰酸锂中添加混合了钴酸锂或者镍酸锂或者这两者所制造的正极,由于可以减薄正极的厚度,因此可以解除含液性的问题。

作为高分子固体电解质,优选从聚碳酸酯系固体高分子、聚丙烯腈系固体高分子、以及由这两种以上所构成的共聚物或者交联高分子、象聚偏氟乙烯(PVDF)那样的氟系固体高分子中选出的高分子和锂盐、电解液组合成凝胶状的固体电解质。

以下是附图的简要说明。

图1为表示60℃保存时钴酸锂的添加量与气体产生量的关系图。

图2为表示60℃时的周期特性图。

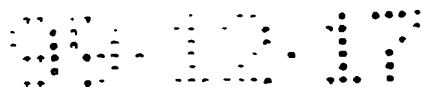


图 3 为表示以 1C 电流的放电曲线图。

图 4 为表示钴酸锂的添加量在 15 重量%时, 3C 过充电时间与电池电压、充电电流、电池表面温度之间的关系图。

图 5 为表示钴酸锂的添加量在 20 重量%时, 3C 过充电时间与电池电压、充电电流、电池表面温度之间的关系图。

图 6 为表示改变混合方法时的正极合剂的粒度分布图。

图 7 为表示改变混合方法时以 1C 电流的放电曲线图。

图 8 为表示改变混合方法时 60℃时的周期特性图。

图 9 为表示添加材料不同时的以 1C 电流的放电曲线图。

图 10 为表示对锂和锰的原子比的容量维持率的关系图。

图 11 为表示对锂和锰的原子比的比容量的关系图。

以下说明本发明实施方案。

1. 正极的制作

(1) 实施例 1

准备以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (式中, $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$) 表示的尖晶石型锰酸锂 95 重量%和以通式 $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 表示的钴酸锂 5 重量%的复合粉末 200g, 在其中添加混合适量的碳素导电剂和石墨, 将混合粉末填充到混合装置 (例如, Hosokawamicon 制造的 Mechanofusion 装置 (AM-15F)) 中。

然后以 1500rpm 的转速转动 10 分钟, 使其产生压缩、冲击、剪断作用进行混合, 形成混合正极活性物质。经过混合, 锰酸锂与钴酸锂成为电接触状态。之后, 在该混合正极活性物质中混合一定比例的含氟树脂系粘接剂, 作为正极合剂。将该正极合剂涂敷在由铝箔构成的正极集电体的两面, 经过干燥后, 压延成给定厚度, 作为实施例 1 的正极板 a。

(2) 实施例 2

准备以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (式中, $-0.2 < X < 0.2$, $Y < 1.0$) 表示的尖晶石型锰酸锂 90 重量%和以通式 $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 < Z < 0.5$) 表示的钴酸锂 10 重量%的复合粉末 200g, 将该混合粉末填充到混合装置 (例如, Hosokawamicon 制造的 Mechanofusion 装置 (AM-15F)) 中。

在以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (式中, $-0.2 \leq X \leq 0.2$, $Y \leq 1.0$) 表示的尖晶石型锰酸锂中添加混合适量的碳素导电剂和石墨后, 混合一定比例的含氟树脂系粘接剂, 作为正极合剂。然后, 将该正极合剂涂敷在由铝箔构成的正极集电体的两面, 经过干燥后, 压延成给定厚度, 作为比较例 1 的正极板 e。

(6)比较例 2

准备以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (式中, $-0.2 \leq X \leq 0.2$, $Y \leq 1.0$) 表示的尖晶石型锰酸锂 70 重量%和以通式 $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 \leq Z \leq 0.5$) 表示的钴酸锂 30 重量%的复合粉末 200g, 将该混合粉末填充到混合装置 (例如, Hosokawamicron 制造的 Mechanofusion 装置 (AM-15F)) 中。

然后以 1500rpm 的转速转动 10 分钟, 使其产生压缩、冲击、剪断作用进行混合, 形成混合正极活性物质。经过混合, 锰酸锂与钴酸锂成为电接触状态。之后, 在该混合正极活性物质中添加混合适量的碳素导电剂和石墨, 之后混合一定比例的含氟树脂系粘接剂, 作为正极合剂。将该正极合剂涂敷在由铝箔构成的正极集电体的两面, 经过干燥后, 压延成给定厚度, 作为比较例 2 的正极板 f。

(7)比较例 3

在以通式 $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$ (式中, $-0.5 \leq Z \leq 0.5$) 表示的钴酸锂中添加混合适量的碳素导电剂和石墨后, 混合一定比例的含氟树脂系粘接剂, 作为正极合剂。然后, 将该正极合剂涂敷在由铝箔构成的正极集电体的两面, 经过干燥后, 压延成给定厚度, 作为比较例 3 的正极板 g。

测定上述制作的实施例 1~4 的正极板 a、b、c、d 以及比较例 1~3 的正极板 e、f、g 的厚度, 分别将各正极板 a、b、c、d、e、f、g 配置在 3 电极式的玻璃容器内, 在对极以及参考极上配置锂金属, 进行到 4.3V~3.1V 的充放电试验, 测定其初始容量, 测定结果如表 1 所示。

表 1

正极板的种类	正极板的厚度(μm)	初始充电容量(mAH/g)
a	180	112.8
b	176	115.5
c	172	118.3
d	169	121.0
e	184	110.0
f	163	126.5
g	130	165.0

由表 1 表明, 通过在锰酸锂中添加钴酸锂, 可以提高能量密度, 大幅度降低原材料的成本。并且, 由于还可以减少正极板的厚度, 所以可以提高负载特性, 同时可以解决将只用锰酸锂的正极板压延到钴酸锂的厚度的程度时在注射液体时难于完全含浸电解液的问题, 以及过度压延会减弱正极板的弯曲强度的问题。

又, 即使将锰酸锂或钴酸锂的一部分用不同金属置换也可以获得同样效果的正极板。在此, 作为不同金属可以从镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)、钒(V)、钛(Ti)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锶(Sr)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)和锡(Sn)中选择使用。

2. 负极的制作

将可插入·脱离锂离子的负极活性物质、含氟树脂系粘接剂和水混合, 作为负极合剂。将该负极合剂涂敷在由铜箔构成的负极集电体的两面作为负极板。作为负极活性物质, 可插入·脱离锂离子的碳系材料, 例如石墨、碳黑、焦炭、玻璃状碳素、碳纤维, 或者这些的烧结体适合使用。也可以采用氧化锡、氧化钛等可插入·脱离锂离子的氧化物。

3. 锂离子试验电池的制作

在上述制作的实施例 1~4 的正极板 a、b、c、d 以及比较例 1~3 的正极板 e、f、g 上装上引线, 同时在上述制作的负极板上装上引线, 在这些正、负极板之间介入聚丙烯制成的隔膜卷绕成旋涡状作为各旋涡状

电极体。将这些旋涡状电极体分别插入各电池外装壳内，并将各引线连接到正极端子和负极端子上。在外装壳内注入在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等容积混合溶剂中添加了作为电解质盐的 1 摩尔/升的六氟磷酸锂(LiPF_6)的电解液，然后封口制成标称容量为 500mAh 的各试验电池 A~G。电池的形狀即可以是薄型，也可以是角型或者圓筒型，什么样的形狀都可以，其尺寸也没有特別限制。

在此，采用实施例 1 的正极板 a 构成的试验电池作为实施例 1 的电池 A，采用实施例 2 的正极板 b 构成的试验电池作为实施例 2 的电池 B，采用实施例 3 的正极板 c 构成的试验电池作为实施例 c 的电池 C，采用实施例 4 的正极板 d 构成的试验电池作为实施例 d 的电池 D。又，采用比较例 1 的正极板 e 构成的试验电池作为比较例 1 的电池 E，采用比较例 2 的正极板 f 构成的试验电池作为比较例 2 电池 F，采用比较例 3 的正极板 g 构成的试验电池作为比较例 3 的电池 G。

作为混合溶剂，除上述混合碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的溶剂以外，也可以使用没有供给氢离子能力的非质子性溶剂，例如碳酸二甲酯(DMC)、基碳酸乙甲酯(EMC)的混合物。混合比例，相对于 EC 从 DEC、DMC、EMC 中选择 1 种以 5:95~60:40 的范围进行混合。作为电解质，除上述 LiPF_6 以外，也可以采用以 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 所代表的亚胺盐等。

4. 试验

(1) 高温保存试验

将上述制成的各电池 A~G，在室温环境下以 500mA (1C) 的充电电流充电到 4.2V，在到达 4.2V 后开始以 4.2V 的定电压充电直到充电电流达到 25mA 以下，然后，休止 10 分钟，以 500mA (1C) 的放电电流放电到放电终止电压 3.0V，进行 4.2V—500mA 定电流一定电压充电和 500mA 定电流放电过程。这样，进行充放电后，再在室温环境下以 500mA (1C) 的充电电流充电到 4.2V，在到达 4.2V 后开始以 4.2V 的定电压充电直到充电电流达到 25mA 以下，然后在 60℃的环境下保存 20 天。

在测定了保存后的各电池 A~G 的电池电压和气体产生量之后，根

据以 500mA (1C) 的放电电流放电到放电终止电压 3.0V 时的放电时间计算保存后的放电容量, 并计算与初始容量之比作为容量维持率。然后, 再次进行充放电, 根据放电时间计算恢复容量, 并计算与初始容量之比作为容量恢复率。其结果如表 2 所示。又, 钴酸锂的添加量和气体产生量的关系曲线如图 1 所示。

表 2

电池种类	电压降 (V)	气体产生量 (ml)	容量维持率 (%)	容量恢复率 (%)
A	0.16	4.6	57	73
B	0.15	3.7	59	76
C	0.15	2.7	61	78
D	0.13	2.3	63	79
E	0.17	6.2	56	72
F	0.13	2.1	64	80
G	0.11	1.0	67	84

表 2 表明, 仅用以锰酸锂作为正极活性物质的正极的比较例 1 的电池 E 的气体产生量大。可以认为, 这是由于锰酸锂具有作为强氧化剂的能力, 与电解液或电解质盐反应产生过量的气体。这样, 不仅是采用层压外装体的电池, 即使改变化采用硬壳电池的形状, 也会成为内压异常或漏液等的原因, 从而大幅度降低电池的安全性。

另一方面, 图 1 和表 2 表明, 随着从电池 A→电池 B→电池 C→电池 D→电池 F→电池 G 的钴酸锂的添加量的增大, 气体产生量和电压降 (即自己放电) 降低, 而容量维持率和容量恢复率增大。可以认为, 这是因为如果添加钴酸锂, 钴酸锂具有抑制与电解液等进行反应的作用, 可以作为缓冲剂作用而降低气体产生量。

(2)放电保存试验

将上述制成的各电池 A-G, 在室温环境下以 500mA (1C) 的充电电流充电到 4.2V, 在到达 4.2V 后开始以 4.2V 的定电压充电直到充电电流达到 25mA 以下, 然后, 休止 10 分钟, 以 500mA (1C) 的放电电流放电到放电终止电压 3.0V, 进行 4.2V—500mA 定电流一定电压充电和

500mA 定电流放电过程, 然后在 60℃ 的环境下保存 20 天, 测定保存后的各电池 A~G 的电池电压和气体产生量, 其结果如表 3 所示。又, 钴酸锂的添加量和气体产生量的关系曲线如图 1 所示。

5

表 3

电池种类	电压降(V)	气体产生量(ml)
A	1.62	6.3
B	0.98	3.8
C	0.63	2.4
D	0.43	2.1
E	3.44	8.9
F	0.37	1.8
G	0.17	0.8

表 3 表明, 仅用以锰酸锂作为正极活性物质的正极的比较例 1 的电池 E, 与充电保存后的情况相比, 在放电保存后, 在电池电压达到大致 0V 之前, 剧烈自己放电, 随着电解液的分解产生过量的气体。可以认为, 这是由于放电状态的锰酸锂和电解液等的分解反应使得正极电位降低, 并由此伴随负极电位的上升, 从而产生过量的分解气体。

另一方面, 图 1 和表 3 表明, 随着从电池 A→电池 B→电池 C→电池 D→电池 F→电池 G 的钴酸锂的添加量的增大, 气体产生量和电压降 (即自己放电) 降低。虽然其原因还不确定, 可以认为, 随着到达放电末期的锰酸锂的不稳定的低电压区域, 钴酸锂起有效作用, 从而防止锰酸锂的直接劣化而提高保存特性。又, 对于气体产生, 可以认为钴酸锂作为缓冲剂作用而降低气体产生量。

(3) 高温周期试验

将上述制成的各电池 A~G, 在 60℃ 的环境下以 500mA (1C) 的充电电流充电到 4.2V, 在到达 4.2V 后开始以 4.2V 的定电压充电直到充电电流达到 25mA 以下, 然后, 休止 10 分钟, 以 500mA (1C) 的放电电流放电到放电终止电压 3.0V, 进行这样的充放电周期试验, 测定各周期的放电容量, 并用曲线在图 2 中表示。

在图 2 中, 记号 ● 表示采用实施例 1 的正极 a (钴酸锂的添加量为 5

重量%)的实施例1的电池A,记号◇表示采用实施例2的正极b(钴酸锂的添加量为10重量%)的实施例2的电池B,记号◆表示采用实施例3的正极c(钴酸锂的添加量为15重量%)的实施例3的电池C,记号□表示采用实施例4的正极d(钴酸锂的添加量为19.5重量%)的实施例4的电池D,记号○表示采用比较例1的正极e(没有添加钴酸锂)的比较例1的电池E,记号■表示采用比较例2的正极f(钴酸锂的添加量为30重量%)的比较例2的电池F,记号△表示采用比较例3的正极g(只有钴酸锂)的比较例3的电池G。

图2表明,钴酸锂的添加量的越大周期特性的劣化越少。可以认为,这是因为钴酸锂具有缓冲剂作用,能抑制锰酸锂和电解液或电解质盐的直接反应。并且这种抑制效果随着钴酸锂的添加量的增大而增大,最低限度有必要在5重量%以上。

(4)充放电试验

将上述制成的各电池A~G,在室温环境下以500mA(1C)的充电电流充电到4.2V,在到达4.2V后开始以4.2V的定电压充电直到充电电流达到25mA以下,然后,休止10分钟,以500mA(1C)的放电电流放电到放电终止电压3.0V,其放电曲线如图3所示。

在图3中,记号●表示采用实施例1的正极a(钴酸锂的添加量为5重量%)的实施例1的电池A,记号◇表示采用实施例2的正极b(钴酸锂的添加量为10重量%)的实施例2的电池B,记号◆表示采用实施例3的正极c(钴酸锂的添加量为15重量%)的实施例3的电池C,记号△表示采用实施例4的正极d(钴酸锂的添加量为19.5重量%)的实施例4的电池D,记号○表示采用比较例1的正极e(没有添加钴酸锂)的比较例1的电池E,记号▲表示采用比较例2的正极f(钴酸锂的添加量为30重量%)的比较例2的电池F,记号□表示采用比较例3的正极g(只有钴酸锂)的比较例3的电池G。

通常,由于采用钴酸锂的正极的动作电压比采用锰酸锂的正极的动作电压要低,所以认为在锰酸锂中添加钴酸锂将降低其动作电压。但是,图3却表明,采用添加钴酸锂在20重量%之内的正极,即实施例1的正极a(图3中的记号●)、实施例2的正极b(图3中的记号◇)、实

实施例 3 的正极 c (图 3 中的记号 ◆)、实施例 4 的正极 d (图 3 中的记号 Δ) 的电池的动作电压高。

可以认为这是因为钴酸锂的电子导电性比锰酸锂要好。即, 钴酸锂的添加量在 20 重量%之内时, 由于在维持锰酸锂所具有的动作电压的同时, 也能维持钴酸锂所具有的导电性, 通过在锰酸锂中添加钴酸锂, 可以提高其动作电压。

而当钴酸锂的添加量超过 30 重量%时, 只表现钴酸锂单独的性能, 钴酸锂起支配性作用, 因而具有和锰酸锂单独时同等程度的动作电压。以上表明, 优选钴酸锂的添加量在 20 重量%之内。又, 采用这些电极 a~g, 在对极和参考极中使用金属锂箔制成的 3 极式玻璃电池中, 在 4.3V~3.1V 的电压区域进行充放电试验, 也获得了相同的结果。

(5)过充电试验

由于设想在锰酸锂中添加钴酸锂后将会降低耐过充电特性, 所以进行了以下的过充电试验, 对过充电特性进行探讨。即, 分别准备 3 个上述制成的各电池 A~G, 对这些各 3 个的各电池 A~G 以 500mA (1C) 以及 1500mA (3C) 的充电电流进行过充电, 观测这时的电池异常状况 (电池安全阀的动作、漏液的发生等), 其结果如表 4 所示。在表 4 中, 记号 ○ 表示 3 个均没有发生异常, 记号 Δ 表示 3 个中有 1 个发生异常, 记号 × 表示 3 个都发生了异常。

表 4

电池种类	A	B	C	D	E	F	G
1C 过充电	○	○	○	○	○	○	○
3C 过充电	○	○	○	Δ	○	×	×

表 4 表明, 在 1C 过充电中没有 1 个电池发生异常。但是在 3C 过充电中, 认为钴酸锂的性能支配少的 15 重量%之内的添加量的电池没有发生异常, 而添加量在 30%以上时发生异常。而在添加量为 19.5 重量%时, 有发生异常的电池, 也有没发生异常的电池。从这点看, 钴酸锂的添加量也希望在 20 重量%以内。

测定采用钴酸锂的添加量为 15 重量%时的正极(实施例 3 的正极 c)的电池 C 的 3C 过充电时的特性(相对于过充电时间的电池电压、过充电电流、电池表面温度),其结果如图 4 所示,测定采用钴酸锂的添加量为 19.5 重量%时的正极(实施例 4 的正极 d)的电池 D 的 3C 过充电时的特性,其结果如图 5 所示。在 3C 过充电试验中,采用了当电池电压达到 12V 时切断充电电流的电路。

在图 4 中,电池电压达到 12V 时,电池的表面温度较低,在 80℃左右,在切断充电电流后只是由于余热使得电池温度有所上升,然后逐渐散热。另一方面,在图 5 中,电池电压达到 12V 时,电池的表面温度已经达到 200℃的高温,使得安全阀动作进行散热,电池温度急剧下降。以上表明,钴酸锂的添加量在 20 重量%以上时,过充电时发生热失控,因此希望钴酸锂的添加量在 20 重量%以内。

5. 混合方法的探讨

以下,将钴酸锂的添加量固定在 15 重量%,探讨改变和锰酸锂的混合方法时的电池性能的不同。即,如上所述,在锰酸锂中添加 15 重量%的钴酸锂,将其与适量的碳素导电剂和石墨混合后,为产生压缩、冲击、剪断作用进行高速搅拌处理制成正极活性物质合剂,采用该正极活性物质合剂制成的正极作为正极 c(和实施例 3 的正极 c 相同)。

又,将锰酸锂、15 重量%的钴酸锂以及适量的碳素导电剂和石墨混合(单纯混合)后分散成糊膏状制成正极活性物质合剂,采用该正极活性物质合剂制成的正极作为正极 h。又,将锰酸锂、15 重量%的钴酸锂以及适量的碳素导电剂和石墨混合后,在粉碎·搅拌·混合式研钵中一边研磨一边混合,通过压缩、粉碎作用(粉碎混合)制成正极活性物质合剂,采用该正极活性物质合剂制成的正极作为正极 i。

如果在电子显微镜下观察这样获得的正极活性物质合剂,高速搅拌处理后的正极活性物质合剂,其粒子之间直接接触下所混合的粒子多,而单纯混合后的合剂,直接接触下所混合的粒子少。又,如果分布测定这些正极活性物质合剂的粒度分布,其结果如图 6 所示。在图 6 中,图 6(a)表示高速搅拌处理后的粒子的粒度分布,图 6(b)表示单纯混合后的

粒子的粒度分布图，6(c)表示粉碎混合后的粒子的粒度分布。

图 6 表明，粉碎混合中粒子径小的粒子的分布多。可以认为，这是因为，在粉碎混合过程中一边破坏在制造锰酸锂等而进行烧结时所产生的 2 次粒子一边混合的缘故。另一方面，在高速搅拌处理中，得到了和单纯混合大致相同的粒度分布。这意味着在高速搅拌处理过程中能在基本上维持了 2 次粒子的形状的情况下进行混合。

然后，采用上述制成的各正极 c、h、i，制成和上述同样的标称容量为 500mAh 的试验电池。采用正极 c 的电池作为电池 C，采用正极 h 的电池作为电池 H，采用正极 i 的电池作为电池 I。采用这些电池 C、H、I 以及上述的电池 E（采用比较例 1 的正极 e 的电池），进行上述同样的充放电，所获得的放电曲线(500mA(1C))如图 7 所示。图 7 表明，无论任何一种混合方法，都有钴酸锂的添加效果。不过，采用进行了高速搅拌处理的正极 c 的电池 C 以及采用进行了粉碎混合的电极 i 的电池 I 比采用进行了单纯混合的电极 h 的电池 H 有优异的特性。

然后，采用这些电池 C、H、I 以及上述的电池 E（采用比较例 1 的正极 e 的电池），进行上述同样的高温(60℃)充放电周期试验，所获得的周期特性如图 8 所示。图 8 表明，采用进行了高速搅拌处理的正极 c 的电池 C 比采用进行了粉碎混合的电极 i 的电池 I 有优异的特性。可以认为这是因为，由于在进行了粉碎混合的正极 i 中一边破坏锰酸锂的制造工序中得到的 2 次粒子，一边进行混合，从而降低了作为具有 2 次粒子的正极的性能。以上表明，为了更好地引导出添加钴酸锂的效果，希望维持粒子的形状，让一体化粒子所占的比例多。

6. 添加镍酸锂

以下探讨替换钴酸锂，而将镍酸锂添加到锰酸锂的情况。

准备以通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （式中， $-0.2 \leq X \leq 0.2$ ， $Y \leq 1.0$ ）表示的尖晶石型锰酸锂 85 重量%和以通式 $\text{Li}_{1+z}\text{NiO}_2$ （式中， $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ）表示的镍酸锂 15 重量%的复合粉末 200g，在其中添加混合适量的碳素导电剂和石墨，将混合粉末填充到混合装置（例如，Hosokawamicron 制造的 Mechanofusion 装置（AM-15F））中。

然后以 1500rpm 的转速转动 10 分钟，使其产生压缩、冲击、剪断作用进行混合，形成混合正极活性物质。经过混合，锰酸锂与镍酸锂成为电接触状态。之后，在该混合正极活性物质中混合一定比例的含氟树脂系粘接剂，作为正极合剂。将该正极合剂涂敷在由铝箔构成的正极集电体的两面，经过干燥后，压延成给定厚度，作为正极板 j。

然后，采用上述制成的各正极 j，制成和上述同样的标称容量为 500mAH 的试验电池 J。采用该电池 J 以及上述的电池 C（采用实施例 3 的正极 c 的电池）、上述的电池 E（采用比较例 1 的正极 e 的电池），进行上述同样的充放电(500mA(1C))，所获得的放电曲线如图 9 所示。图 9 表明，即使替代钴酸锂而添加镍酸锂，也比单独的锰酸锂提高了放电性能。

然后，采用这些电池 J、E、C，和上述同样，在充电到 4.2V 后，在高温(60℃)下保存 20 天，之后测定电池电压和气体产生量，同时计算容量维持率和容量恢复率，其结果如表 5 所示。

表 5

电池种类	电压降 (V)	气体产生量 (ml)	容量维持率 (%)	容量恢复率 (%)
J	0.16	3.1	59	76
E	0.17	6.2	56	72
C	0.15	2.7	61	78

又，采用这些电池 J、E、C，和上述同样，在放电到 3.0V 后，在高温(60℃)下保存 20 天，之后测定电池电压和气体产生量，其结果如表 6 所示。

表 6

电池种类	电压降(V)	气体产生量(ml)
J	1.21	3.1
E	3.44	8.9
C	0.63	2.4

表 5 和表 6 表明, 即使替代钴酸锂而添加镍酸锂, 也比单独的锰酸锂提高了放电性能。

7. 锰酸锂的锂和锰的原子比的探讨

5 上述的锰酸锂采用了锂和锰的原子比(Li/Mn)为 0.601 的尖晶石型锰酸锂, 由于该原子比(Li/Mn)密切关系到锰酸锂所具有的能量密度以及 60℃ 的周期特性, 因此探讨了其原子比(Li/Mn)

首先, 求出 60℃ 下 300 周期时相对于原子比(Li/Mn)的容量维持率, 其结果如图 10 所示。又, 测定了相对于原子比(Li/Mn)单位活性物质的
10 正极活性物质容量 (正极活性物质比容(mAh/g)), 其结果如图 11 所示。

从图 10 中可以表明, 如果原子比(Li/Mn)在 0.56 以上, 原子比(Li/Mn)越大, 高温 (60℃) 下 300 周期时的容量维持率就越高, 当原子比(Li/Mn)即使大于 0.62, 容量维持率也没有明显的增加。另一方面, 从图 11 中可以表明, 原子比(Li/Mn)越大正极活性物质容量就越小。以上表明, 从
15 容量维持率而言要求原子比(Li/Mn)在 0.56 以上, 当过度增大原子比(Li/Mn), 会引起正极活性物质容量减少, 因此原子比(Li/Mn)在容量维持率不变化的 0.62 以下就足够了。结果, 优选原子比(Li/Mn)为在 $0.56 < \text{Li/Mn} < 0.62$ 范围内的值。

又, 对于将锰酸锂的一部分用不同金属 (例如, Mg、Al、Ca、V、
20 Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Nb、Mo 和 Sn 等) 置换后, 虽然根据置换金属有所不同, 但锂和锰与不同金属(Metal)之和的原子比 ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Metal})$) 仍然优选 $0.56 < \text{Li}/(\text{Mn}+\text{Metal}) < 0.62$ 范围内的值。

8. 高分子固体电解质电池的制作

25 在上述例中, 虽然是将本发明适用在锂离子电池为例进行了说明, 将本发明适用于聚合物电池 (高分子固体电解质电池) 中也有效。特别是, 聚合物电池和电解液相比粘度高, 而单独使用锰酸锂在含液性方面会带来大问题。而如果将本发明适用于聚合物电池, 由于正极板可以做薄, 在这一点上也是有效的。

30 在此所谓的聚合物是指从聚碳酸酯系固体高分子、聚丙烯腈系固体

高分子、以及由这两种以上所构成的共聚物或者交联高分子、象聚偏氟乙烯(PVDF)那样的氟素系固体高分子中所选出的高分子、锂盐和电解液组合成凝胶状的固体电解质。

以下说明聚合物电池(高分子固体电解质电池)的制作例。在正极板和负极板之间夹入聚乙烯多孔质体后,插入到电池外装体内。在该电池外装体内,聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量为 1000)和碳酸乙烯酯或者碳酸二乙酯的等量混合溶剂中,以容量比 1:10 的比例混合按 1mol/l 的比例溶解了六氟磷酸锂(LiPF₆)的溶液。在该混合溶液中注入 3ml 作为聚合引发剂的添加了叔己基过氧新戊酸酯(tert-hexyl-peroxypivalate) 5000ppm 的溶液后,以 60℃ 的温度加热 3 小时进行固化处理,制成聚合物电池。在此,作为正极板采用上述实施例 3 的正极板 c 的聚合物电池作为电池 K,采用比较例 1 的正极 e 的聚合物电池作为电池 L。

然后,采用这些电池 K、L,和上述同样,在充电到 4.2V 后,在高温(60℃)下保存 20 天,之后测定电池电压和气体产生量,同时计算容量维持率和容量恢复率,其结果如表 7 所示。

表 7

电池种类	电压降 (V)	气体产生量 (ml)	容量维持率 (%)	容量恢复率 (%)
K	0.13	1.6	63	79
L	0.15	4.8	59	73

又,采用这些电池 K、L,和上述同样,在放电到 3.0V 后,在高温(60℃)下保存 20 天,之后测定电池电压和气体产生量,其结果如表 8 所示。

表 8

电池种类	电压降(V)	气体产生量(ml)
K	0.53	1.7
L	3.22	5.3

表 7 和表 8 表明，在聚合物电池中和锂离子电池同样表现出了钴酸锂的添加效果。

根据以上所述，依据本发明，通过在主正极活性物质的锰酸锂中添加适量的从钴酸锂或者镍酸锂中的至少 1 种，就可以获得高温特性、保存特性优异，并且放电动作电压优异的非水电解液电池。

99-10-17

说明书附图

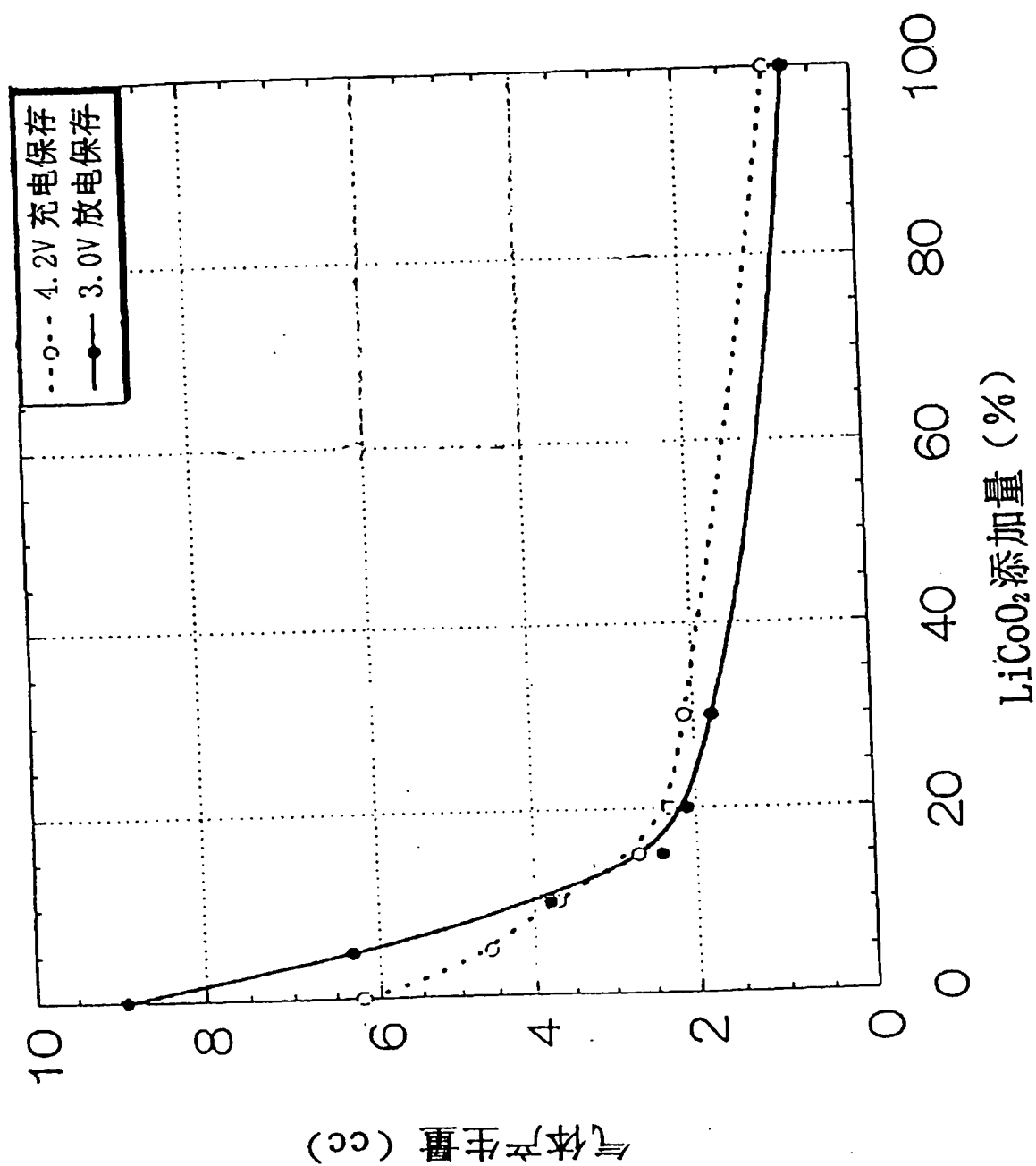


图 1

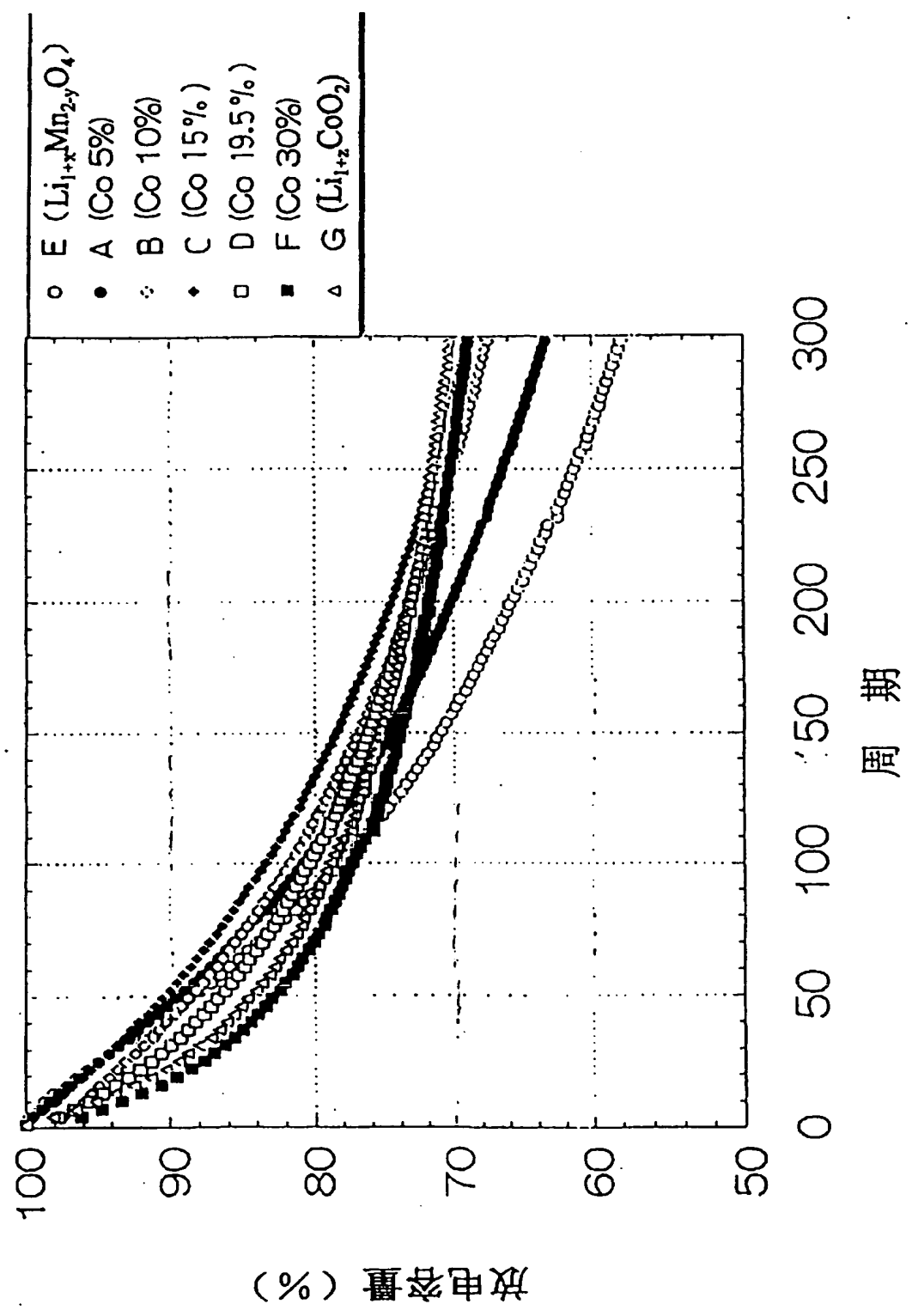


图 2

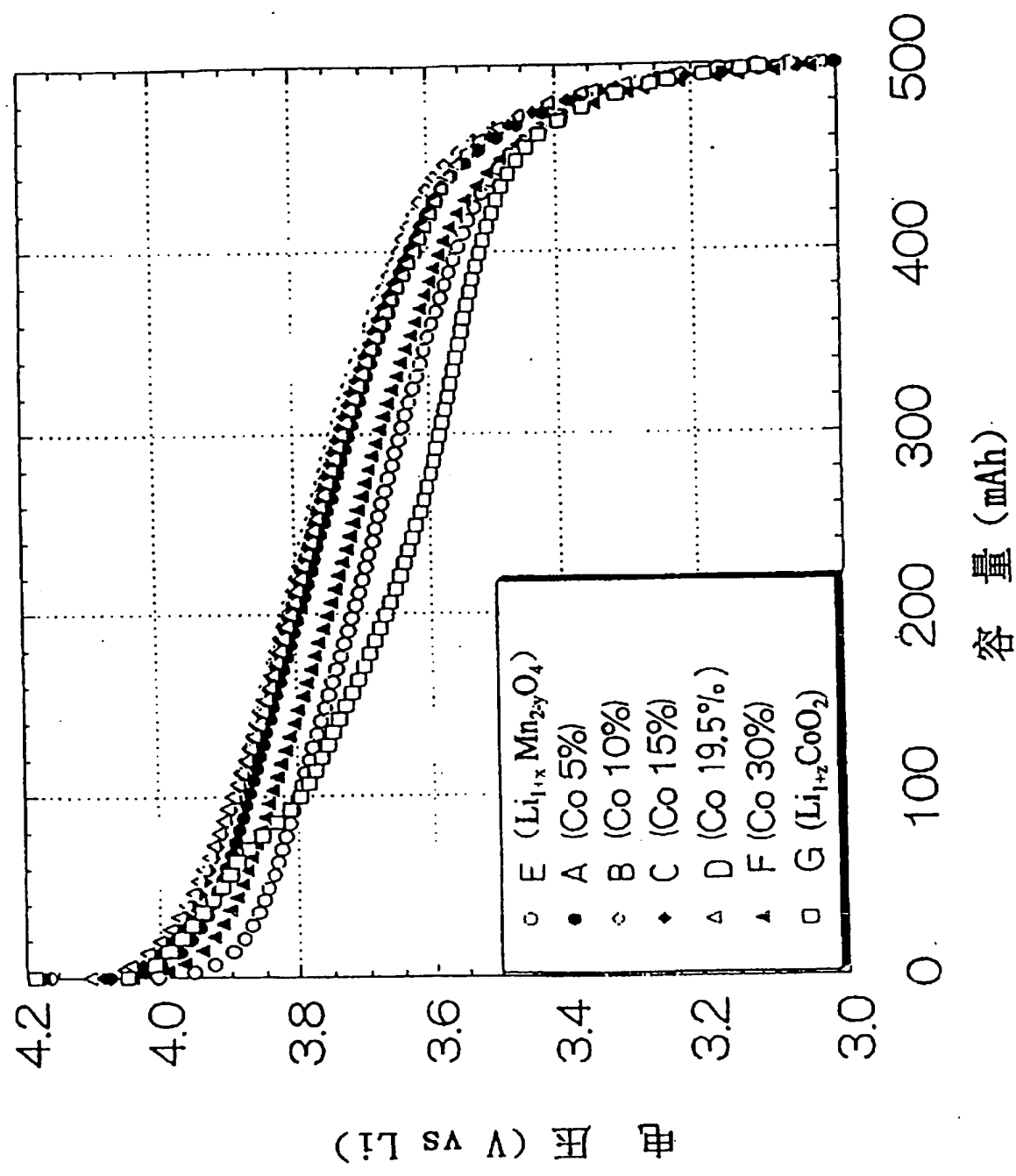


图 3

99.12.17

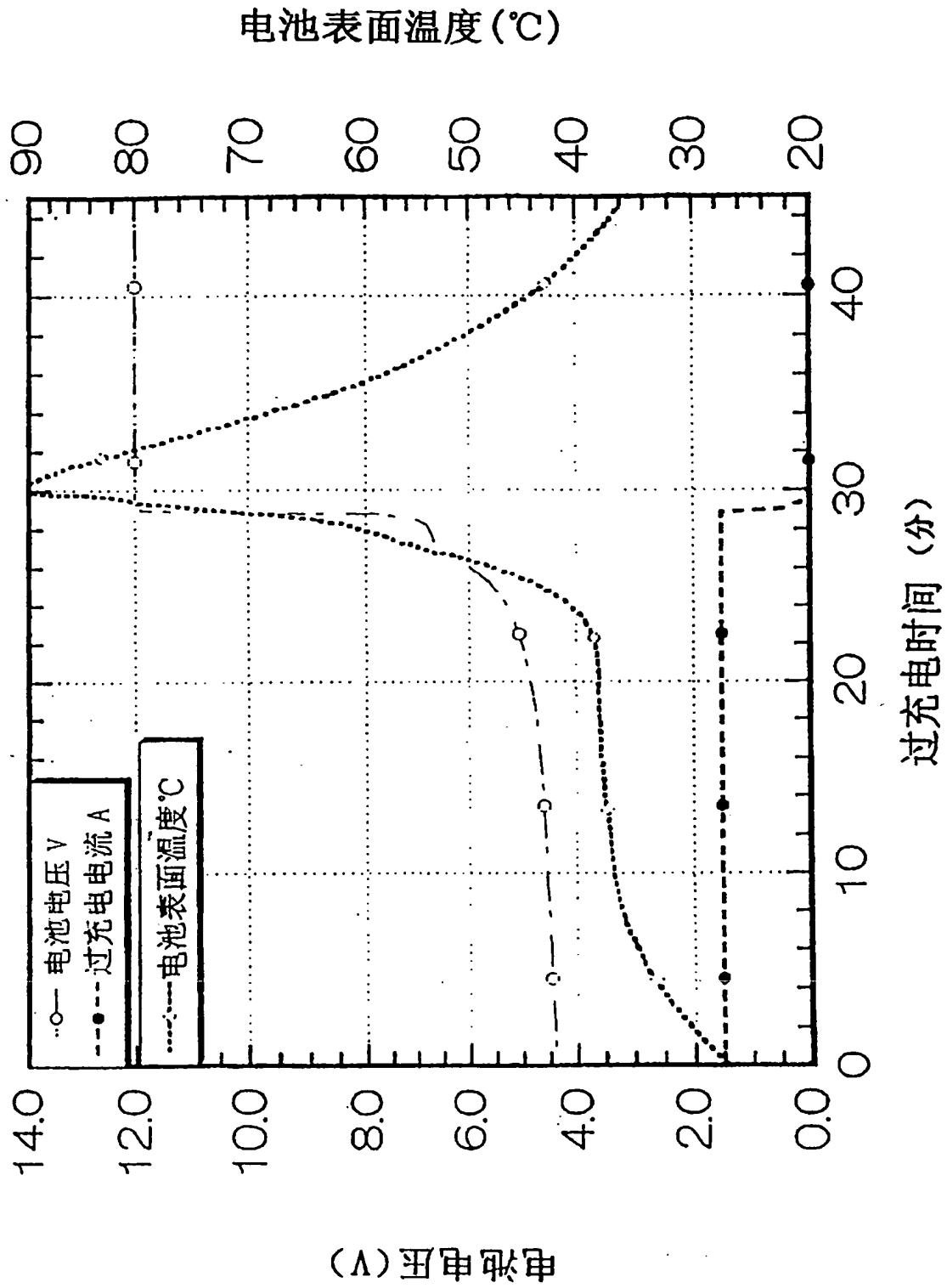


图 4

99-12-17

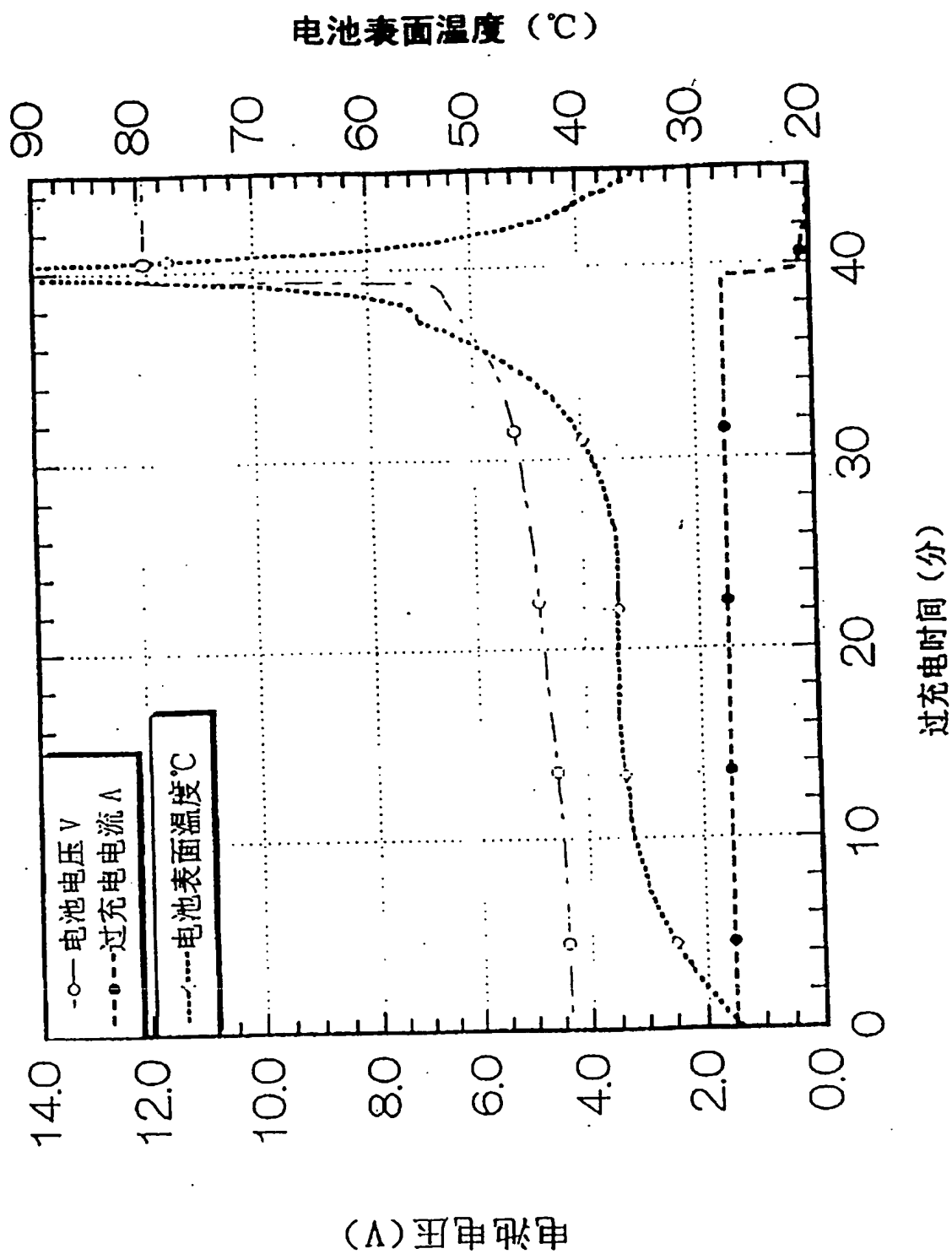


图 5

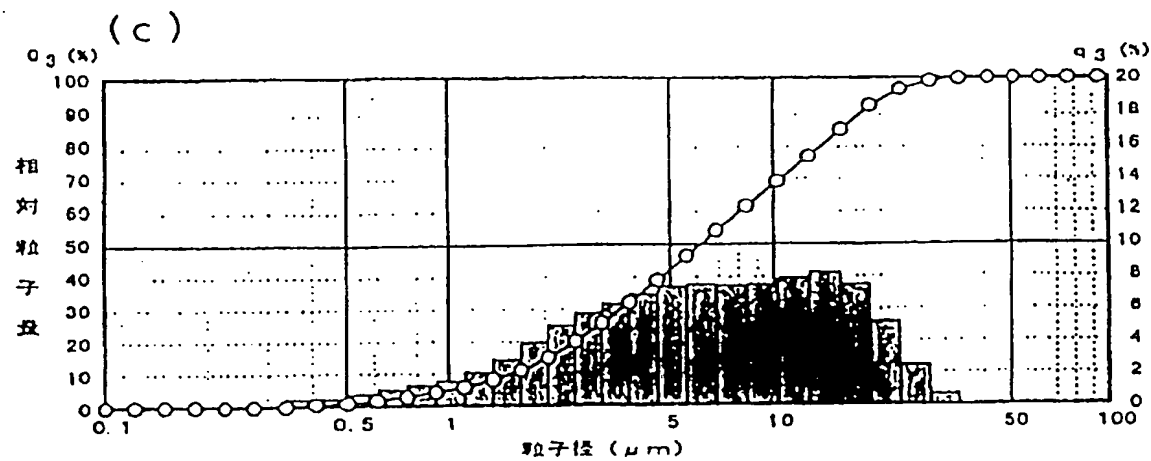
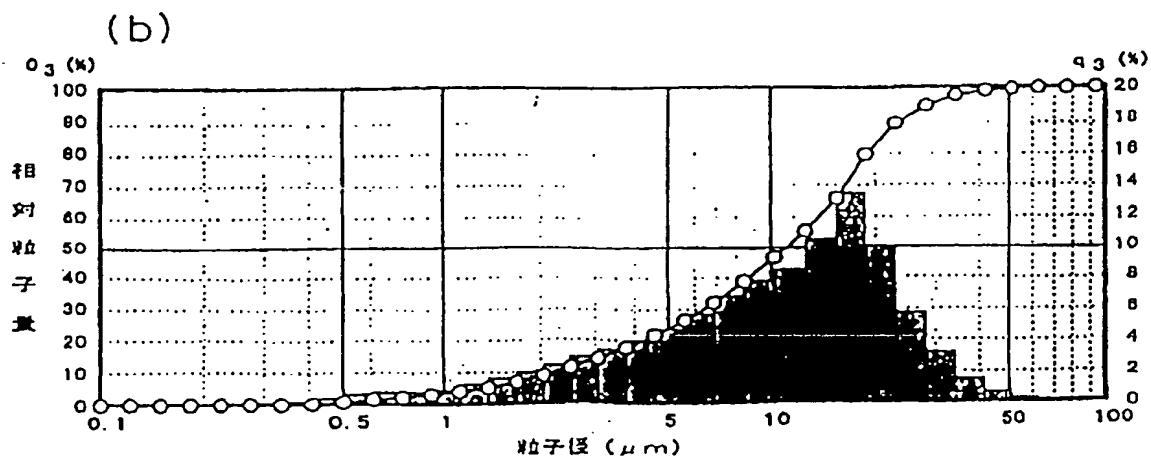
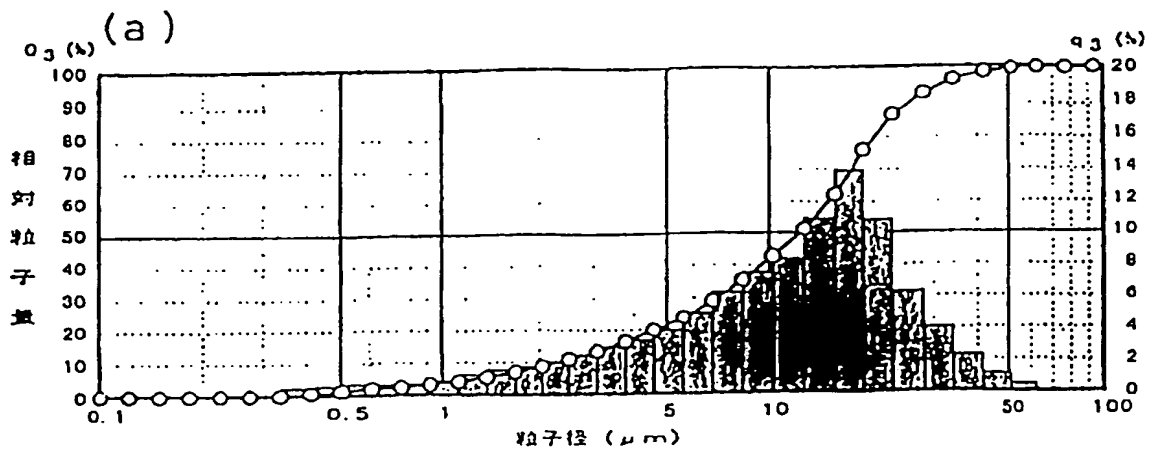


图 6

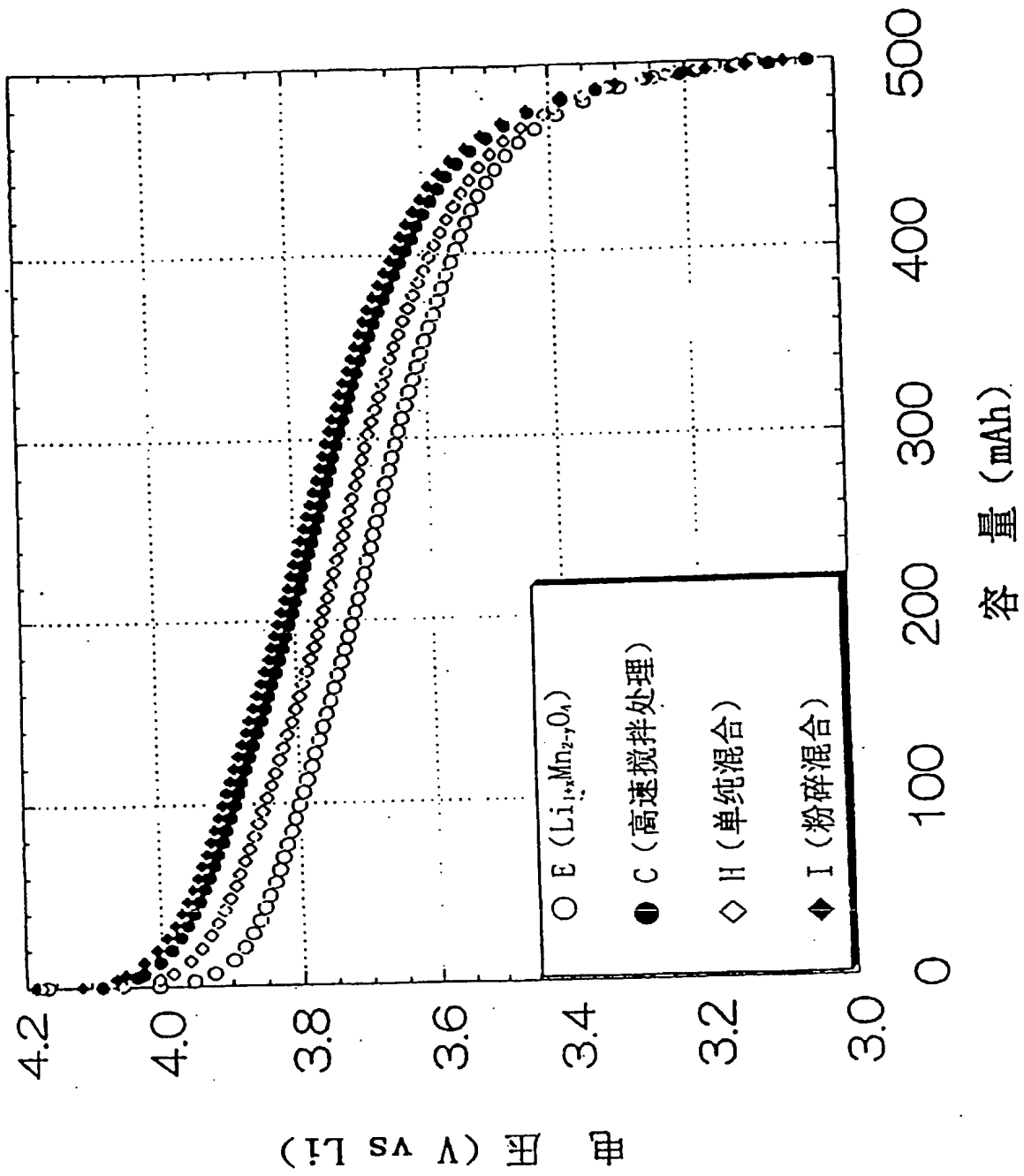


图7

99-12-17

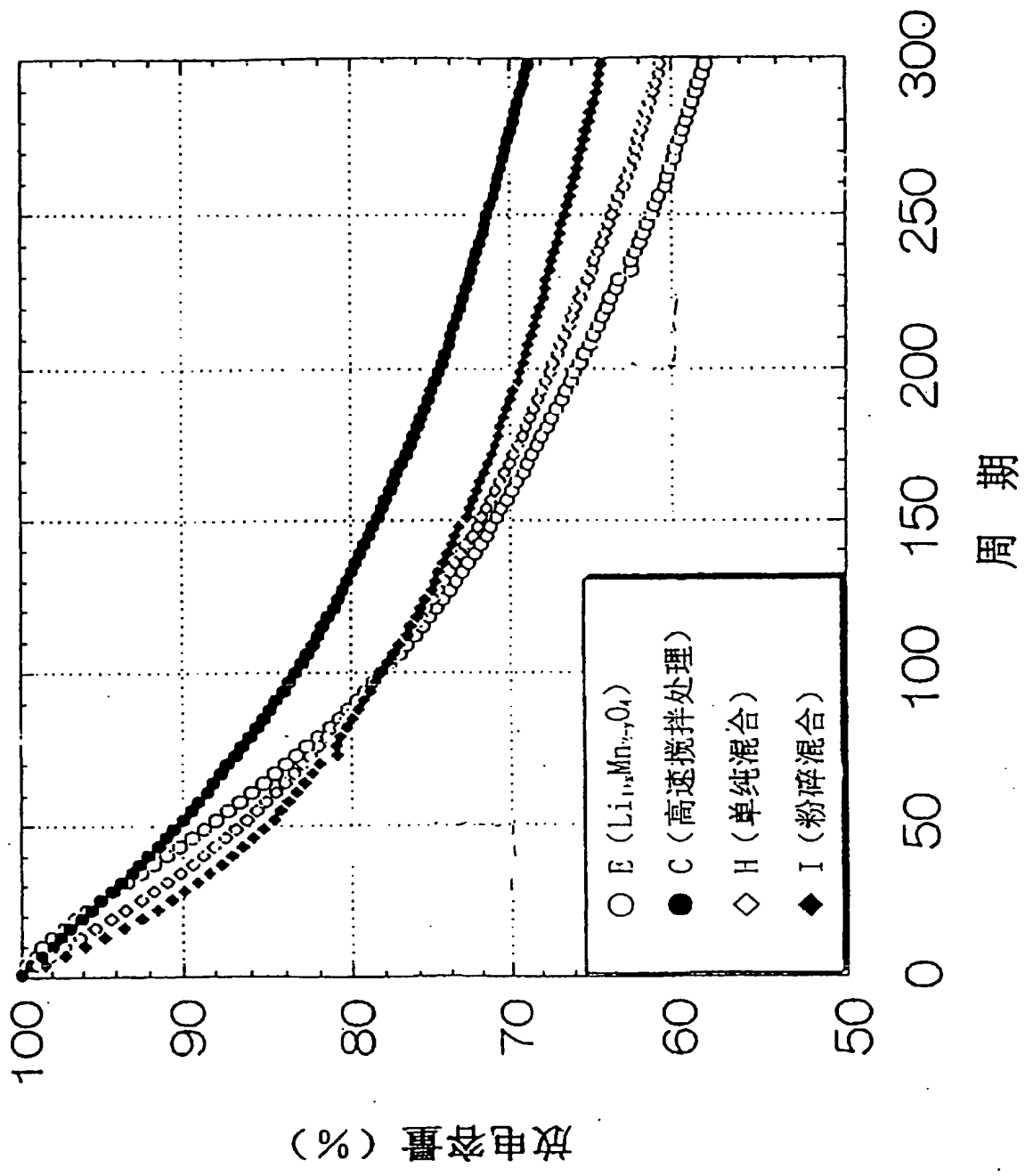


图 8

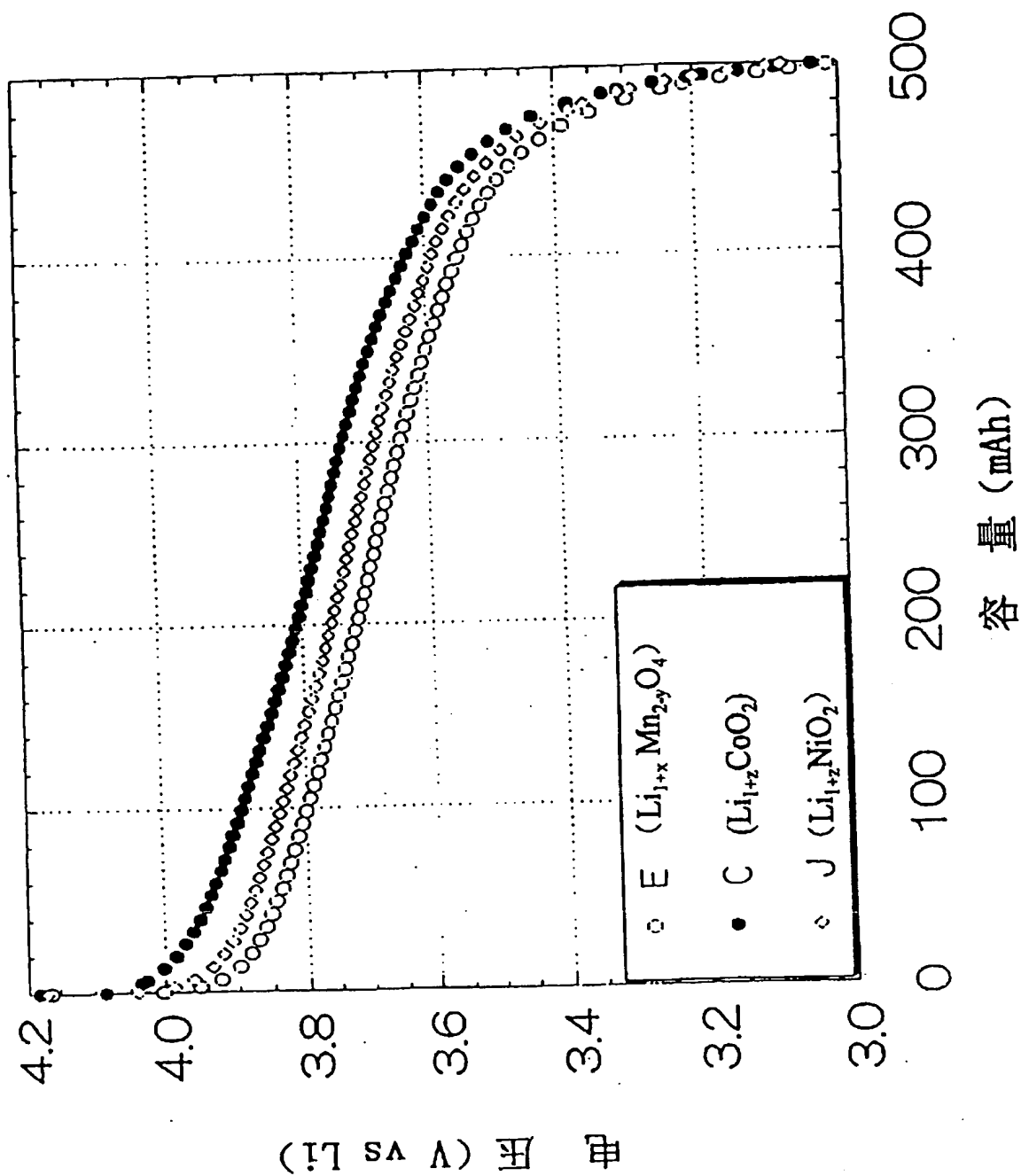
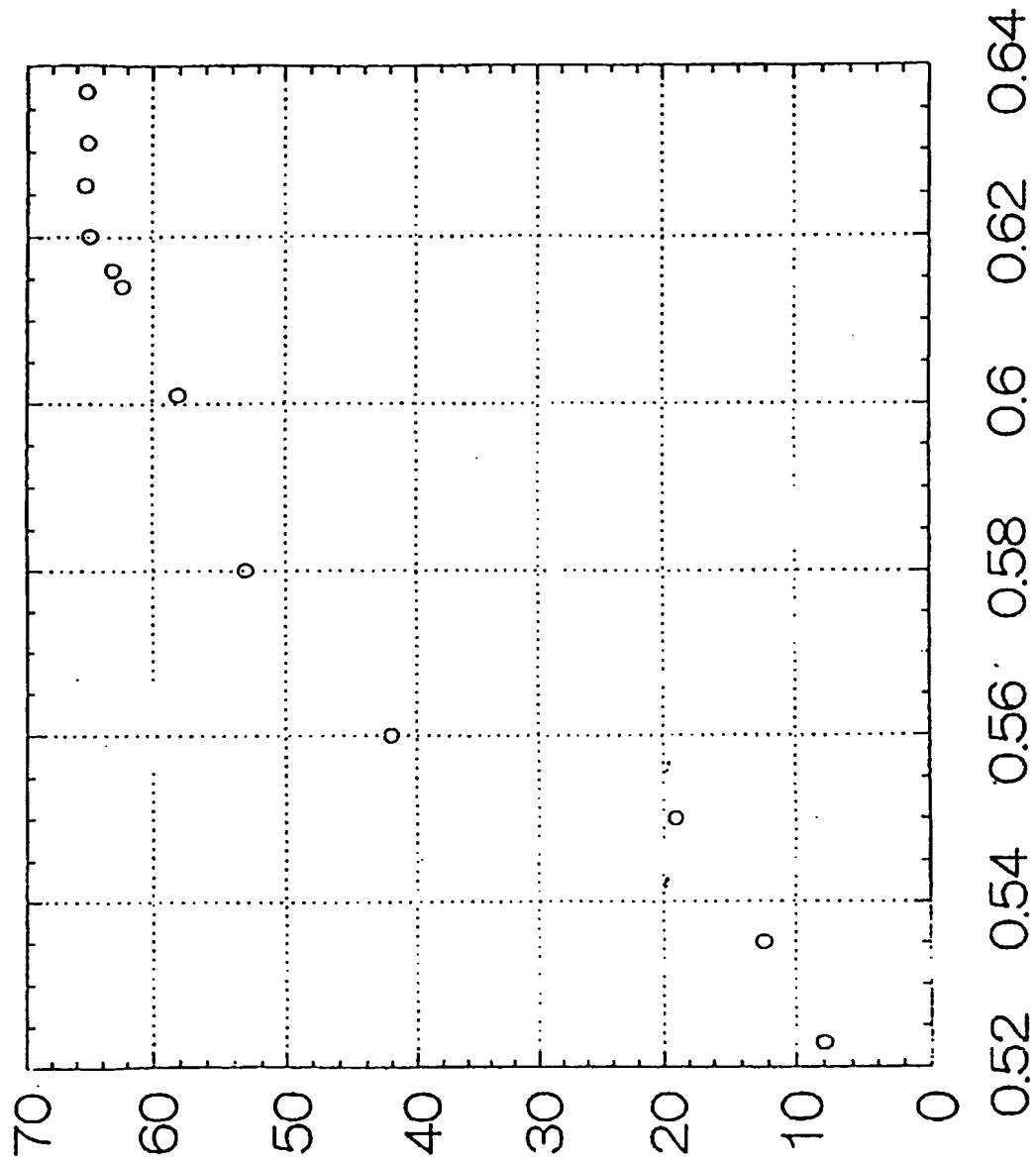


图 9

60℃-300 周期时的容量维持率 (%)



Li/Mn 原子比

图 10

99-12-17

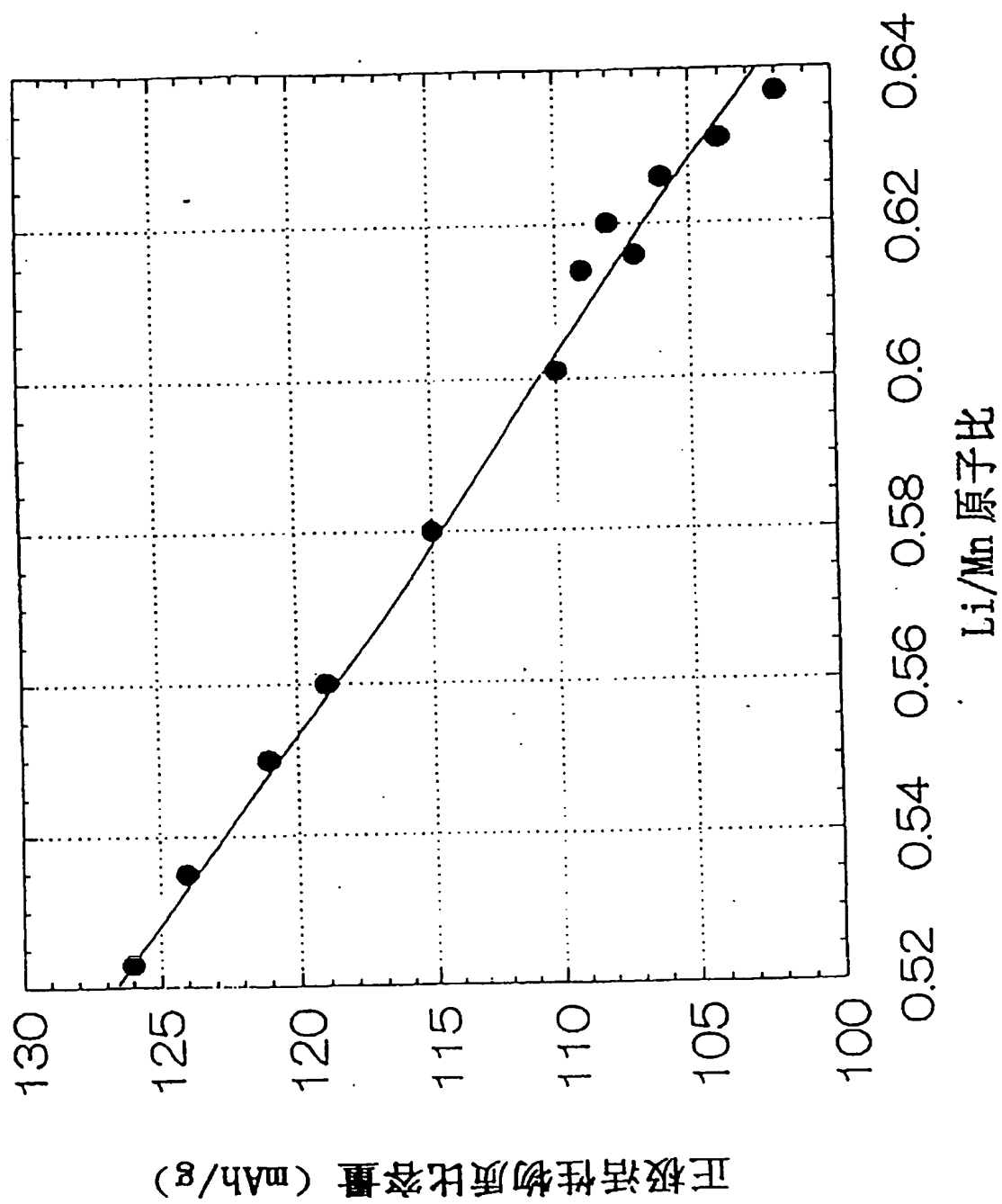


图11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.